

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-180387

(43)Date of publication of application : 18.07.1989

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : 63-005590

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 12.01.1988

(72)Inventor : SEO HISAYA  
NAKANISHI TOSHIHARU  
OBAYASHI GENTARO

## (54) INFORMATION RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an information recording medium having an appropriate transition temperature and a high C/N, by causing a thin recording film provided on a substrate to consist mainly of Te, Ge, In and Sb, and limiting the composition of the film to within a specified range.

CONSTITUTION: A thin recording film provided on a substrate consists mainly of Te, Ge, In and Sb, and has a composition of the formula  $(\text{Te}_{100-y}\text{Ge}_y)_{100-x}(\text{In}_z\text{Sb}_{100-z})_x$ , wherein X is the atom% of (In and Sb) in the film, y is the atom% of Ge in (Te and Ge), and z is the atom% of In in (In and Sb), the values x, y and z being in the ranges of  $2 \leq x \leq 30$ ,  $40 \leq y \leq 60$ , and  $5 \leq z \leq 60$ . The substrate is formed of a polymethyl methacrylate resin, a polycarbonate resin or the like. A recording layer may be provided with a protective layer, which may be provided by providing an inorganic film such as an SiO<sub>2</sub> film or a UV-cured film or the like on one or both sides of a recording medium layer by sputtering, vapor deposition, spin coating or the like.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報(A)

平1-180387

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

識別記号

庁内整理番号

X-7265-2H  
A-8421-5D

④ 公開 平成1年(1989)7月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 情報記録媒体

② 特 願 昭63-5590

② 出 願 昭63(1988)1月12日

⑦ 発 明 者 瀬 尾 尚 也 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内

⑦ 発 明 者 中 西 俊 晴 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内

⑦ 発 明 者 大 林 元 太 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業  
場内

① 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明細書

1. 発明の名称

情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に形成された記録薄膜にエネルギー  
ビームを照射し、直接又は間接に発生する熱によ  
って照射部分の光学特性を変化せしめて、情報の  
記録を行う情報記録媒体において、該記録薄膜が  
テルル(Te)、ゲルマニウム(Ge)、インジ  
ウム(In)およびアンチモン(Sb)の4元素  
から主としてなり、かつその組成が、一般式

$(Te_{100-y}Ge_y)_{100-x}(In_zSb_{100-z})_x$

x: 薄膜中の(InとSb)の原子数%

y: (TeとGe)中のGeの原子数%

z: (InとSb)中のInの原子数%

と表わした場合、x、y、zの範囲がそれぞれ  
 $2 \leq x \leq 30$ 、 $40 \leq y \leq 60$ 、 $5 \leq z \leq 60$   
であることを特徴とする情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は基板上に形成された記録薄膜にエネル  
ギービームを照射し、照射部分の光学特性(反射  
率など)の変化を利用して情報の記録、読み出し  
を行うようにした情報記録媒体に関する。

[従来の技術]

従来の情報記録媒体の記録方法としては、大別  
して2つの方法が知られている。

① 第1の方法は代表的な材料としてTe系化  
合物や有機色素系化合物を用い、光の照射によ  
って記録層に溶融・蒸発等で穴、又は窪みを形成さ  
せ、その光学特性の変化を用いて情報の記録を行  
うもので、この場合記録された情報の読み出しは  
穴、又は窪みが形成された部分とそうではない部  
分の反射率の差を検出することにより成される。

② 第2の方法は代表的な材料として各種のカル  
コゲン系物質を用い、光を照射し記録層の構造  
を変え、それに伴う光学特性の変化を使って情報  
の記録を行うものである。すなわち、非晶状態の  
記録薄膜に光を照射し、非晶から結晶へ転移する  
温度(転移温度)近傍まで熱し徐冷することによ

り結晶状態に相転移させ、情報の記録を行うもので、情報の読み出しは非晶域と結晶域の反射率の差を検出する事により成される。

〔発明が解決しようとする課題〕

①項の材料を用いた記録方式では、光の照射部分が溶融・蒸発等といった非常に大きな変形を伴うので、記録膜の上部に保護膜などを形成するのは困難である。またディスクや、カード状の媒体のように両面が使用できるように2枚を貼り合せたり、または記録膜を保護、補強するため記録膜上に新たな層を設けたりする時には、間隙を必要とし構造が複雑になってしまう。

これに対し②項の材料を用いた記録方式では、光の照射部分の内部構造が変化するだけなので直接保護膜が形成でき、また2枚の媒体の貼り合せにもなんら支障はない。

このように②項の相変化方式は、①項の記録方式に比べ色々な利点がある。②項の材料で、例えばTeGe記録薄膜（特開昭60-157894）は、従来の蒸着法やスパッタ法を用いて容易に作

製できるものであり、転移温度 $T_t$ が170℃と適切な範囲であるが、 $T_t$ を調節することができない。転移温度があまり低すぎると結晶化し易いため、より低いパワーの光でも記録ができるという利点がある反面、記録の保存性に問題が生じる可能性があった。さらに詳しく説明すると、光ディスクにおいては、常時照射されている低いパワーのレーザーの反射光を記録信号の読み出しやトラッキングやフォーカシングに利用している。そのため、記録層の転移温度が低すぎると、該記録薄膜に常時照射されている読み出し光により、未記録部分である非晶状態が結晶状態に転移してしまい記録部と未記録部の光学特性の変化の差がなくなり、記録信号の読み出しが十分に行われなくなるといった問題があった。

これを解決するために、読み出し光のパワーを下げるとトラッキングに支障をきたし、また記録部と未記録部の反射光強度も十分でないため再生信号の振幅（再生信号強度）が小さくなり、再生信号の品質が低下してしまうという問題が生じて

しまい好ましくない。一方、転移温度が例えば300℃のように高すぎると記録に高いパワーの光が必要となり装置に負担がかかってしまう。したがって、記録特性を悪化させずに $T_t$ を調整できることが好ましく、更には $T_t$ を少し高く設定できればより好ましい。また、レーザを照射し結晶化させた部分の形状が乱れていたり、大きさが不揃いだったり、あるいは均一に結晶化していなかったりすると、ノイズが大きくなってしまい、きれいな再生信号が得られず、さらには信号を読み出す際に、エラーが発生する可能性がある。したがって信号品質を表すCN比（キャリアとノイズの比）は高いほど良く、例えば光ディスクとしての用途を考えた場合、CN比が45dBより小さいと情報記録媒体としては不十分であると言われている。

以上の問題点を材料の面から解決しようとする、TeGeに1種類以上の元素を添加して3元素、4元素とし、特性を改善する方法が考えられる。特開昭62-152786において、TeGe

に多種類の元素を添加することによって良好な記録特性を持つ記録薄膜が得られることを主張している。しかしながら実際に実施例として上げているのは、TeGeにTi、Coを添加し、3元素にすることによる特性の改善効果を示していることにとどまっている。もう1つ元素を添加し4元素にすることにより改善されるであろう記録特性については、何の検討も開示もなされてはおらず、ただTi、CoあるいはGeを他の元素、例えばハロゲン元素、アルカリ金属元素、Ti、Pb、Au、Sb、Sn、Bi、Inと置換しても良いと述べられているにすぎない。特にInとSbについて詳しく説明すると、該特許の示す組成範囲において、In、Sbを添加することにより該特許が評価している結晶化速度や再生信号強度が良好であっても必ずしも記録特性を信号品質の面から評価したCN比が良好になるとはいいがたい。例えば、TeGeにSbを添加すると再生信号強度は大きくなるがノイズも上昇してしまい、またInだけを添加すると逆に再生信号強度は小

さくなってしまい、結果的には双方とも良好な CN 比特性を示していない。このことから、該特許は In、Sb を添加することによる特性改善効果を必ずしも事実に基づき開示しているとはいいがたく、ましてや In と Sb を同時に添加した場合の相乗効果を併せた特性改善効果を示しているとはいいがたい。

本発明はかかる問題点を改善し、TeGe に In と Sb を同時に添加し、かつその組成を特定の範囲に限定することによって、適正な転移温度をもち、かつ CN 比が高い情報記録媒体を提供することを目的とする。

#### 〔課題を解決するための手段〕

かかる本発明の目的は、基板上に形成された記録薄膜にエネルギービームを照射し、直接又は間接に発生する熱によって照射部分の光学特性を変化せしめて、情報の記録を行う情報記録媒体において、該記録薄膜がテルル (Te)、ゲルマニウム (Ge)、インジウム (In) およびアンチモン (Sb) の 4 元素から主としてなり、かつその

組成が、一般式

$$(Te_{100-y}Ge_y)_{100-x}(In_zSb_{100-z})_x$$

x : 薄膜中の (In と Sb) の原子数 %

y : (Te と Ge) 中の Ge の原子数 %

z : (In と Sb) 中の In の原子数 %

と表わした場合、x、y、z の範囲がそれぞれ、 $2 \leq x \leq 30$ 、 $40 \leq y \leq 60$ 、 $5 \leq z \leq 60$  であることを特徴とする情報記録媒体により達成される。

本発明の記録薄膜とは、テルル (Te)、ゲルマニウム (Ge)、インジウム (In) およびアンチモン (Sb) の 4 元素から主としてなるもので、その組成は下記組成式を満足することが必要である。すなわち、

$$(Te_{100-y}Ge_y)_{100-x}(In_zSb_{100-z})_x$$

x : 薄膜中の (In と Sb) の原子数 %

y : (Te と Ge) 中の Ge の原子数 %

z : (In と Sb) 中の In の原子数 %

と表わした場合、x、y、z の範囲がそれぞれ、 $2 \leq x \leq 30$ 、 $40 \leq y \leq 60$ 、 $5 \leq z \leq 60$  である。

あることが必要である。

この範囲外で、x が少ない場合には、本発明で説明しているような、良好な CN 比特性をもった優れた記録特性が発現しにくくなる恐れがあり好ましくない。

一方多い場合には、記録薄膜の非晶と結晶の反射率の差が減少し、信号を記録、読み出した際、再生信号の振幅が小さくなり、再生信号の品位が低下する恐れがあり好ましくない。

さらに y と z の値が、 $40 \leq y \leq 60$ 、 $5 \leq z \leq 60$  の範囲外では、良好な CN 比が得られなくなったり、適切な転移温度を持つ薄膜を形成できなくなったりするなどの恐れがあり好ましくない。

また本発明の効果をより好ましく発現させるには、x は、 $5 \leq x \leq 25$  (原子数 %) の範囲がより好ましく、更に好ましくは  $10 \leq x \leq 25$  (原子数 %) の範囲がよい。また y 及び z はそれぞれ  $45 \leq y \leq 55$  及び  $10 \leq z \leq 50$  (原子数 %) の範囲がより好ましい。

本発明に用いられる基板としてはポリメチルメ

タクリレート樹脂、ポリカーボネイト樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、などの高分子樹脂や、ガラス板、また場合によっては Al 等の金属板を用いることができる。

本発明による記録層は、記録層単独として用いてもよいが媒体の変形、あるいは酸化、劣化を防ぎ、記録層が長期間にわたって安定に記録、読み出しが行なえるように保護層を設けることができる。この保護層としては、記録媒体層の片面あるいは両面に SiO<sub>2</sub> 等の無機膜や紫外線硬化膜等をスパッタ、蒸着、スピンコート等の方法を用いて設けてもよい。また、接着剤等を介して、エポキシやポリカーボネイト等の樹脂、フィルム、ガラスなどを貼り合せても良く、さらにはラミネート等の方法を用いても良い。

#### 〔製造方法〕

本発明の記録薄膜の製造方法としては種々の方法が挙げられるが、以下に述べる真空蒸着法やスパッタ法が簡便かつ容易な方法として有効である。

例えば、Te、Ge、InおよびSbの4源同時真空蒸着法・スパッタ法で作製してもよいし、TeGe、In、SbあるいはTe、Ge、In Sbの3源同時真空蒸着法・スパッタ法、TeGe、In Sbの2源同時真空蒸着法・スパッタ法で作製してもよい。さらにスパッタ法を用いた場合、Te、Ge、In、Sbを用いてスパッタ後の記録薄膜が所定の組成比になるように調整された4元素ターゲットを使用してもよいし、TeGeターゲット上にInとSbあるいはIn Sb等の合金の小さな破片を予め設定した組成比になるように配置してもよい。

本発明における記録媒体の製造方法を図を用いてさらに詳しく説明する。第1図および第2図は真空蒸着装置による製造装置の1例を示すものである。図において1 (1a、1b) は抵抗加熱用蒸着ポート、3は回転可能に構成された基板装替部、4はスリット板、2 (2a、2b) はスリット板に設けられたシャッター、5 (5a、5b) は各々の蒸着量をモニターするための膜厚モニタ

ーである。それぞれ独立に制御が可能であり、また各蒸着ポートからの蒸気が各々スリットを通して基板に到達するように設定されている。

このような装置で、例えばTeGe (組成比1:1) をポート1aに、In Sb (組成比1:1) をポート1bに入れ、真空度は $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$  Pa程度に設定し、基板装替部3を約200~400回転/分で回転させ、基板の面内方向に成分分布がないようにする。そして各蒸着物の蒸着速度が一定になるように調節した後、シャッター2を開け、膜厚モニター5a、5bを基にして、予め設定した組成比の成分を蒸着させる。

次にスパッタ法について、第3図に例示したマグネトロンスパッタ方式による記録膜の作製法について説明する。基本構造はスパッタターゲット10とそれに対向して配置された基板装替部3と膜厚モニター5からなる。スパッタ放電開始後、シャッター2を開けると、基板7への膜形成が開始され、蒸着法の場合と同様に膜厚モニター5で基板7への付着量がモニターされる。基板装替部

を10~300 rpmで回転させることにより十分に均質な記録膜が作製可能である。このような装置で、例えばTeGeターゲット上にInとSbあるいはIn Sb等の合金の小さな破片を予め設定した組成比になるように配置する。なおスパッタガスとしてはアルゴンなどの不活性ガスを使用し、RF出力70~200W、スパッタ時真空度 $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$  Pa程度の条件で行うことができる。

当然のことながら、適切な真空蒸着あるいはスパッタの条件は装置により一定ではなく、この条件以外の条件で記録媒体を作製してもよいことはいうまでもない。

さらに記録薄膜の他の作製方法としては、例えば電子ビーム蒸着法などの薄膜作成技術が挙げられる。

#### 〔用途〕

このようにして得られた本発明の記録媒体は、特に光ディスク、光テープ、光カード等の情報記録媒体として好ましい特性を備えたものである。

しかしながら、このような用途にのみ限定されるものではなく、光学特性の差を記録に利用するあらゆる用途に適用可能なことは言うまでもない。また、本発明の情報記録媒体は、基本的に非品と結晶間の転移による光学特性の変化の差を利用しているため、結晶化させた後、加熱、急冷して非晶化することで、光学特性を変化させ、記録として利用する場合もなから問題はない。

#### 〔測定方法〕

本発明の実施例において用いられる評価方法について説明する。

##### ① 転移点

記録薄膜をガラス基板 (1.2 mm厚) 上に作製し、加熱炉を用いて基板全体を均一に加熱するとともに、温度制御器により約15℃/分の速度で温度を上昇させながら抵抗を測定する。この時の薄膜の抵抗値は、記録薄膜上に一對の電極を設け、その両端に30 kΩの抵抗と5V定電圧電源を直列に接続し、電圧計で抵抗の両端の電圧を測定し、これより薄膜の印加電圧と電流を求めるこ

とによって導出する。そして急激に高抵抗から低抵抗に変化する点を非結晶から結晶へ変化する転移点とし、この時の温度を転移温度とした。

## ② 記録特性

信号の記録・読み出し特性の評価は、次のような方法と装置を用いて行った。この場合、ディスク状記録媒体としては、ポリカーボネイト（以下PC）製のプリグループ付き光ディスク用基板上に記録薄膜を形成したものをを用いた。まず信号の記録・読み出しにはナカミチ（株）製の光ディスク評価装置（OMS-1000）を用い、記録周波数1MHz、線速度4m/sec、再生パワー0.7mWの条件で行った。記録パワーはCN比が最大になるように調節した。CN比はOMS-1000からのRF信号をスペクトラム・アナライザを用い30kHzバンド幅で求めた。なおここでの記録・読み出しには830nm波長の半導体レーザを使用している。

## ③ 組成分析

ガラス基板上に作製した記録薄膜を王水、硝酸

などで溶解させ基板から分離させ、この溶液を用いて高周波誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法（セイコー電子（株）SPS-1100型）により、各元素の含有量を求め、組成比（原子数%）を算出した。

## 〔実施例〕

本発明をさらに実施例に基づいて、詳細に説明する。

## 実施例1～4、比較例1～3

実施例1～2および比較例1～3はそれぞれ真空蒸着法によるものである。実施例1は、製造方法で例示したように組成比1:1のTeGeおよびInSb合金を用いて2源同時蒸着法で作製したサンプルである。実施例2では、組成比1:1のTeGeおよび蒸着後の薄膜の組成でInとSbの割合が原子数%で1:1になるようにInSb合金にInを添加したものをを用いて2源同時蒸着法で作製したサンプルである。また比較例1は、TeGeのみの例、比較例2は、TeGeとInを含まないSbのみの例、比較例3はSbを

含まないInのみの2源同時蒸着法によるものの例を示す。蒸着時の真空度は $4 \times 10^{-3}$  Paで、組成が均一になるように基板は400回転/分で回転させ、蒸着量は膜厚モニターで調整した。

実施例3～4は製造方法で例示したようにTeGeターゲット上にSbとInSbの破片を設定した組成比になるよう配置し、スパッタ法で作製したサンプルである。スパッタ条件は、スパッタガスとしてアルゴンガスを使用し、 $6 \times 10^{-3}$  PaでRF出力100Wで行い、組成が均一になるように基板は約55rpmで回転させ、スパッタ量は膜厚モニターで調整した。

膜厚は各サンプルとも、約100nmで、ディスクサンプルについては、保護層として記録薄膜の両側にSiO<sub>2</sub>膜を約100nm形成した。

作製したディスクサンプルは、初期化のため、60℃のオープンで約3時間熱処理した。

各サンプルについて組成分析、転移温度およびCN比の評価結果を表1に示す。

表1から明らかなごとく、実施例1～4は、そ

の組成を調節することにより転移温度 $T_t$ を158℃の比較例2に比べ10℃以上も高くでき、また170℃の比較例1に比べて同程度もしくは実施例2のように30℃以上も高くすることができる。すなわち、InとSbを同時に添加し、かつその組成を特定の範囲内で変えることによって、 $T_t$ を自由に調節できる。このように、 $T_t$ が調節できるため、 $T_t$ が低すぎて読み出し光で結晶化してしまう心配もなく、逆に高すぎて装置に負担をかけることもなく、適切な $T_t$ を選ぶことができる。

さらに、CN比については、TeGeだけの比較例1が書き込みパワー6mWで42dB、Sbだけを添加した比較例2、Inだけを添加した比較例3では書き込みパワー7mWでそれぞれ45dB、36dBであるのに対し、InとSbを同時に添加し、かつその組成が特定の範囲にある実施例1に示されたディスクは、書き込みパワーが8mWで52dBを記録し、実施例2のディスクは書き込みパワーが10mWで50dBを記録し、さらに

実施例3、4のディスクは書き込みパワーが6mWでそれぞれ50dB、53dBを記録し、比較例1に比べて10dB前後、比較例2に比べて5dB以上、比較例3に比べて15dB前後も高い良好な記録、読み出し特性が得られた。

以上述べたように、本発明の情報記録媒体は、TeGeにInとSbを同時に添加し、かつその組成を特定の範囲に限定することによって、CN比が大幅に改善され、さらに $T_t$ が自由に変えられるため、適切な $T_t$ に設定できる。

#### [発明の効果]

本発明による記録媒体は以下に述べるような優れた効果を奏するものである。

- ① 信号品質を示すCN比が非常に良好な記録・読み出し特性を有する記録媒体が得られる。
- ② 転移温度が自由に調節できるため、適切な値に設定することができ、記録データの保存性が良く、かつ記録感度が良好な記録媒体が得られる。

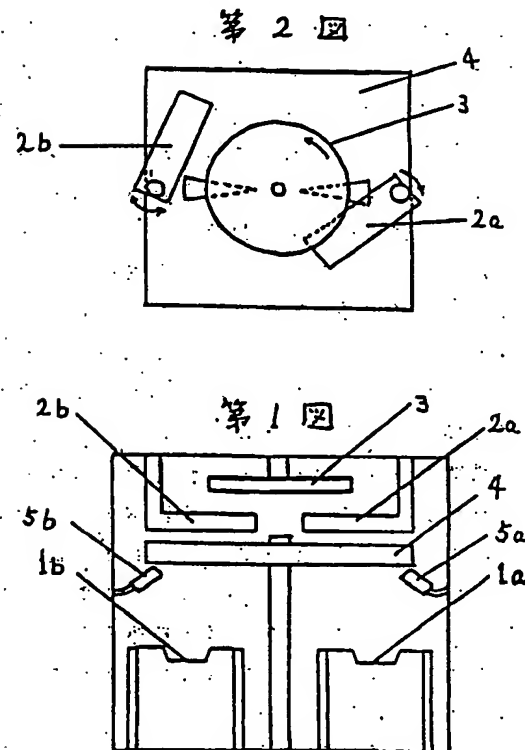
	比較例3	比較例2	比較例1	実施例4	実施例3	実施例2	実施例1	
TeGe含有量 In:Sb添加比 (原子数%)	74.2 50/50	85.1 50/50	100.0 50/50	83.2 50/50	77.3 50/50	86.1 50/50	85.3 50/50	TeGe含有量 In:Sb添加比 (原子数%)
	26.8 100/0	14.9 0/100	-	16.8 16.4/83.6	22.7 37.0/63.0	13.9 45.0/55.0	14.7 14.3/85.7	InSb含有量 In:Sb添加比 (原子数%)
転移温度 (°C)	230	158	170	170	168	205	170	転移温度 (°C)
CN比 (dB)	36	45	42	53	50	50	52	CN比 (dB)

#### 4. 図面の簡単な説明

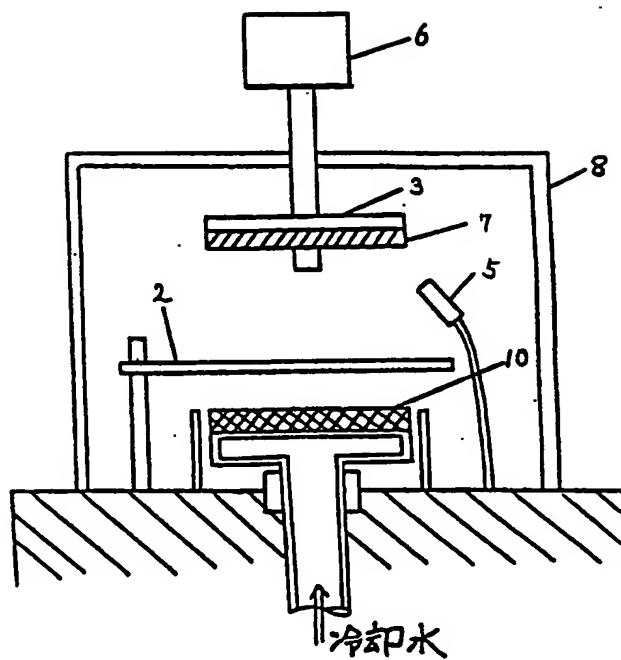
第1図は本発明に係わる情報記録媒体を製造する際、使用される装置の1例を示す概略説明図、第2図は第1図を上面から見た要部概略図、第3図は本発明に係わる情報記録媒体を製造する際、使用される装置の他の例を示す概略説明図である。

- 1：抵抗加熱ポート、2：シャッター、  
3：基板装着部、4：スリット板、  
5：膜厚モニター、6：駆動装置、  
7：基板材料、  
10：スパッタターゲット

特許出願人 東レ株式会社



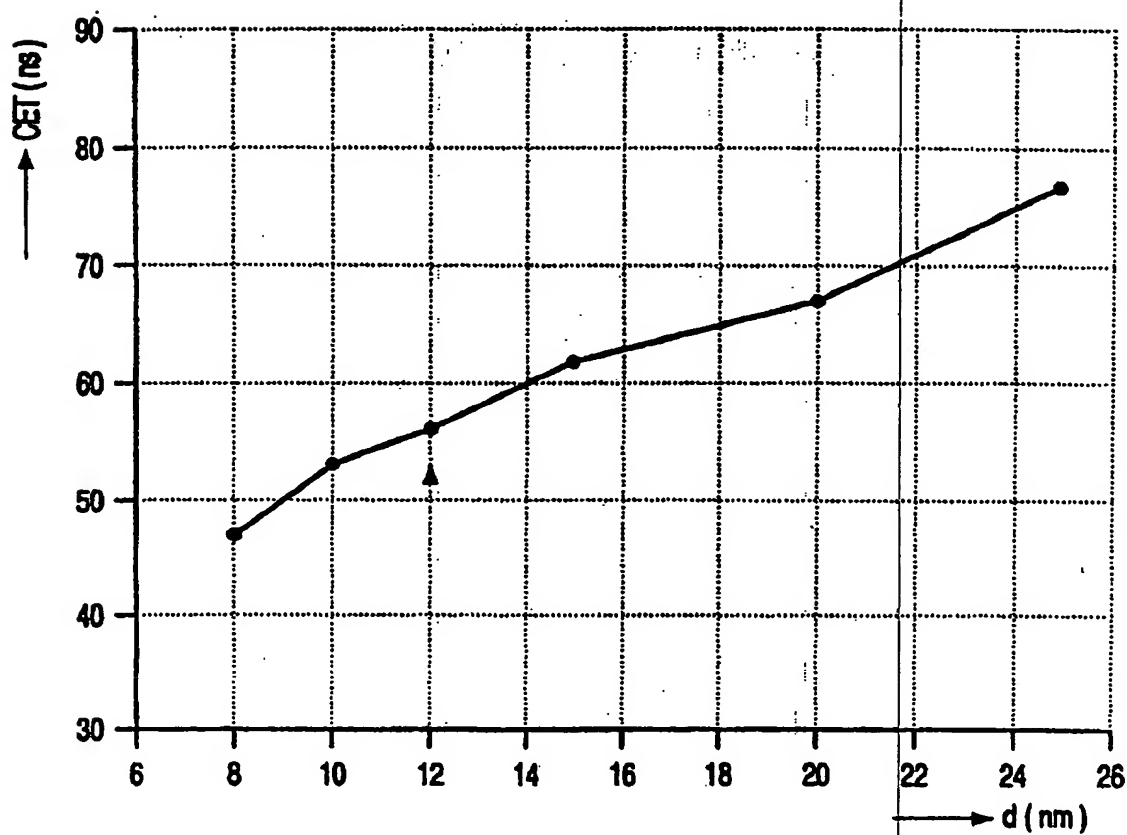
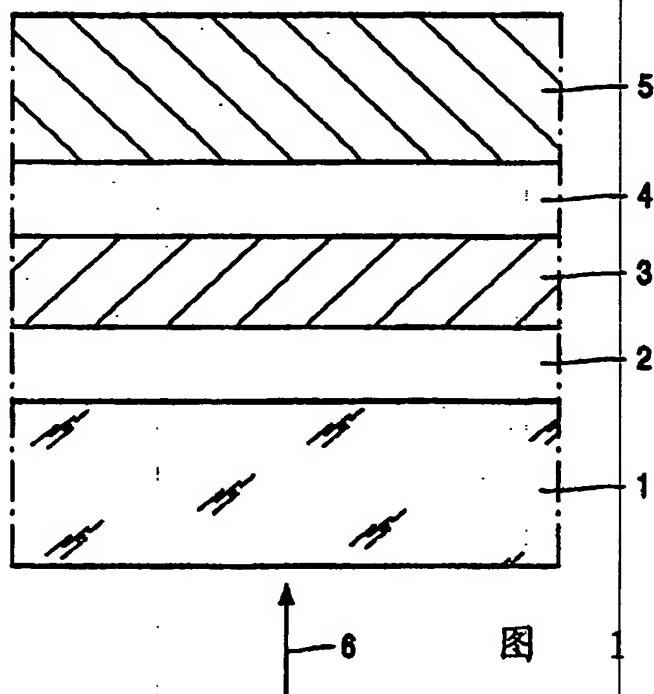
第 3 図





01.04.17

# 说明书附图



BEST AVAILABLE COPY

01.04.17

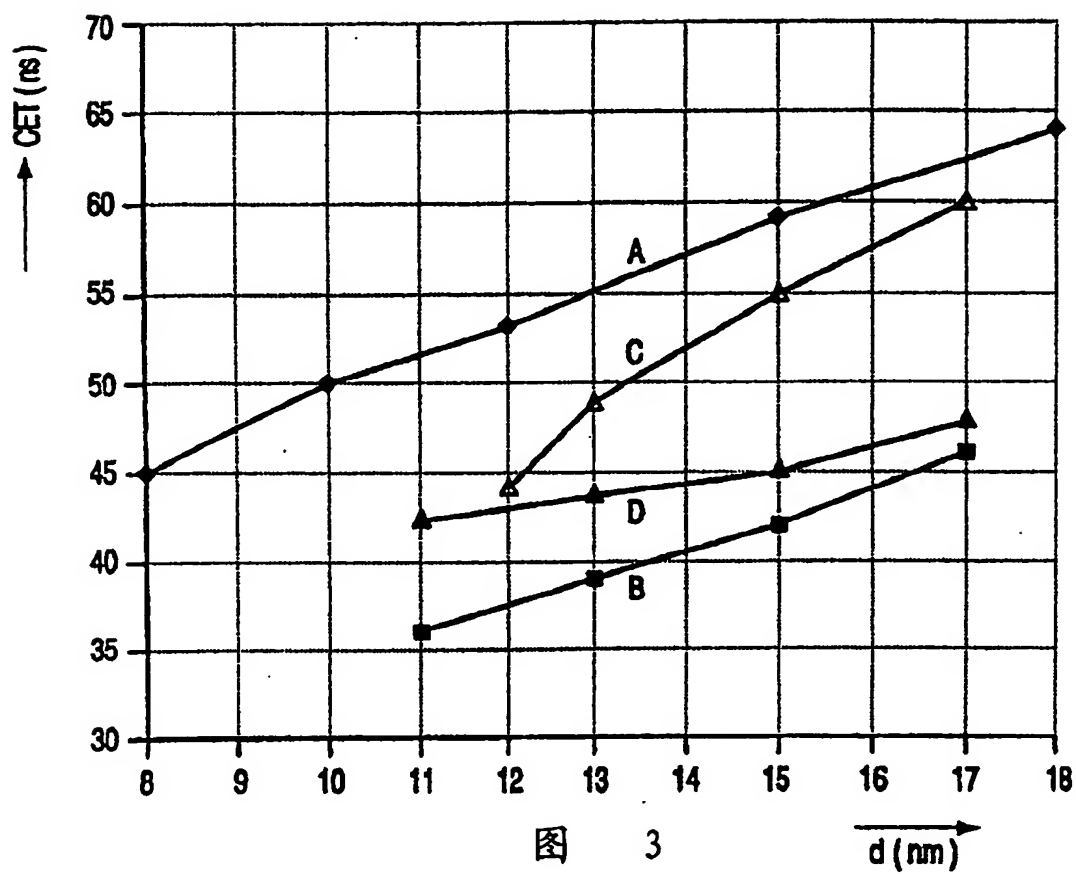


图 3

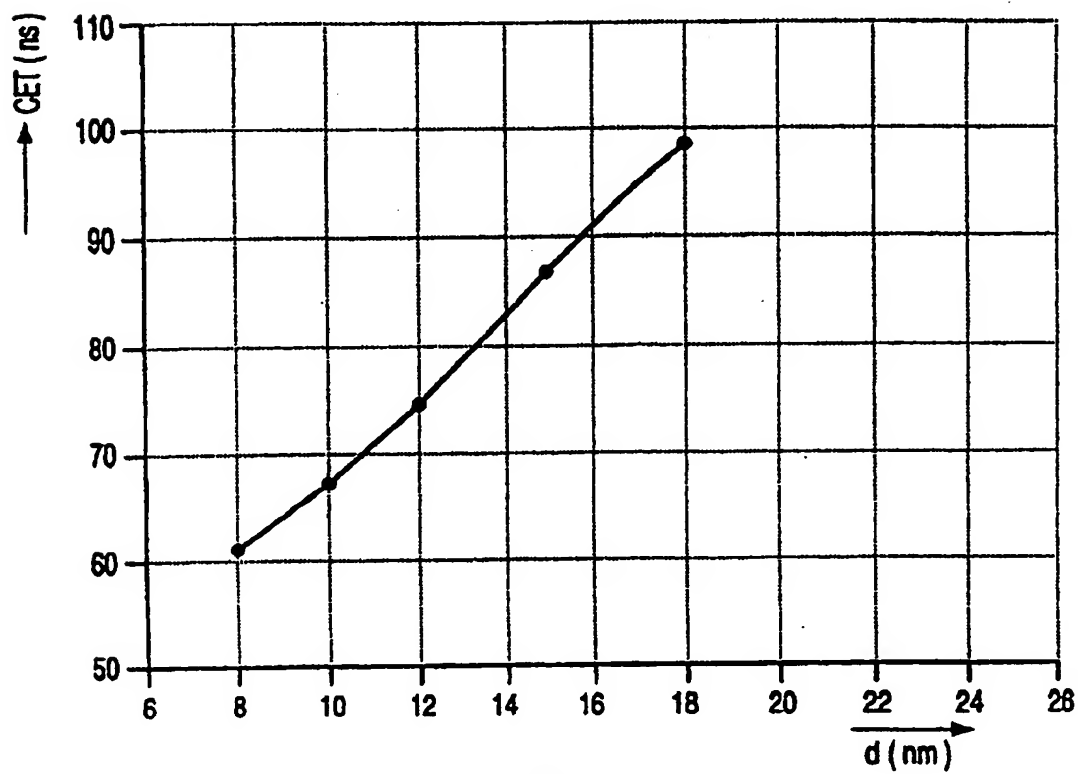


图 4